

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月 2日  
Date of Application:

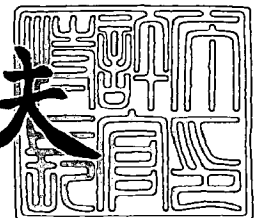
出願番号 特願2003-403691  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-403691]

出願人 日本ペイント株式会社  
Applicant(s):

2004年 1月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03-00184  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B05D 3/10  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内  
    【氏名】 松川 真彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内  
    【氏名】 牧野 一宏  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内  
    【氏名】 島倉 俊明  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000230054  
    【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100086586  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 安富 康男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100120019  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 八木 敏安  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-372768  
    【出願日】 平成14年12月24日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 033891  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0116684

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項 1】**

ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、並びに、密着性及び耐食性付与剤からなる化成処理剤であって、前記密着性及び耐食性付与剤は、  
亜鉛、マンガン、及び、コバルトイオンからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属イオン (A) 1～5000 ppm (金属イオン濃度)、  
アルカリ土類金属イオン (B) 1～5000 ppm (金属イオン濃度)、  
周期律表第三属金属イオン (C) 1～1000 ppm (金属イオン濃度)、  
銅イオン (D) 0.5～100 ppm (金属イオン濃度)、及び、  
ケイ素含有化合物 (E) 1～5000 ppm (ケイ素成分として)  
からなる群より選ばれる少なくとも一種である  
ことを特徴とする化成処理剤。

**【請求項 2】**

アルカリ土類金属イオン (B) は、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、及び、ストロンチウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、  
周期律表第三属金属イオン (C) は、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、及び、インジウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、  
ケイ素含有化合物 (E) は、シリカ、水溶性ケイ酸塩化合物、ケイ酸エステル類、アルキルシリケート類及びシランカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも一種である  
請求項 1 記載の化成処理剤。

**【請求項 3】**

請求項 1 又は 2 記載の化成処理剤により形成された化成皮膜を表面に有することを特徴とする表面処理金属。

**【請求項 4】**

化成皮膜は、皮膜量が化成処理剤に含まれる金属の合計量で  $0.1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$  である請求項 3 記載の表面処理金属。

【書類名】明細書

【発明の名称】化成処理剤及び表面処理金属

【技術分野】

【0001】

本発明は、化成処理剤及び表面処理金属に関する。

【背景技術】

【0002】

金属材料表面にカチオン電着塗装や粉体塗装を施す場合、通常、耐食性、塗膜密着性等の性質を向上させる目的で、化成処理が施されている。塗膜の密着性や耐食性をより向上させることができる観点から化成処理において用いられてきたクロメート処理は、近年、クロムの有害性が指摘されるようになっており、クロムを含まない化成処理剤の開発が必要とされてきた。このような化成処理としては、リン酸亜鉛による処理が広く行われている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

しかし、リン酸亜鉛系処理剤は、金属イオン及び酸濃度が高く非常に反応性の強い処理剤であるため、排水処理における経済性、作業性が良好でない。更に、リン酸亜鉛系処理剤による金属表面処理に伴って、水に不溶な塩類が生成して沈殿となって析出する。このような沈殿物は、一般にスラッジと呼ばれ、このようなスラッジを除去し、廃棄することによるコストの発生等が問題とされている。また、リン酸イオンは、富栄養化によって環境に対して負荷を与えるおそれがあるため、廃液の処理に際して労力を要し、使用しないことが好ましい。更に、リン酸亜鉛系処理剤による金属表面処理においては、表面調整を行うことが必要とされており、工程が長くなるという問題もある。

【0004】

このようなリン酸亜鉛系処理剤又はクロメート化成処理剤以外の金属表面処理剤として、ジルコニウム化合物からなる金属表面処理剤が知られている（例えば、特許文献2参照）。このようなジルコニウム化合物からなる金属表面処理剤は、スラッジの発生が抑制される点で上述したようなリン酸亜鉛化成処理剤に比べて優れた性質を有している。

【0005】

しかし、ジルコニウム化合物からなる金属表面処理剤によって得られた化成皮膜は、カチオン電着塗装又は粉体塗装等により得られる塗膜との密着性が悪く、通常、このような塗装の前処理工程として行われることは少なかった。このようなジルコニウム化合物からなる金属表面処理剤においては、リン酸イオン等の成分を併用することによって、密着性の向上や耐食性を改善することが行われている。しかし、リン酸イオンを併用した場合、上述したような富栄養化という問題が生じる。また、このような金属化成処理剤による処理を、塗装の前処理方法として使用することについての検討は一切なされていない。更に、このような金属化成処理剤によって鉄系基材を処理する場合、十分な塗膜の密着性や塗装後の耐食性が得られないという問題があった。

【0006】

上述したような塗膜密着性の問題を改善したジルコニウム化合物含有金属表面処理剤として、リン酸イオンを含まず、ジルコニウム化合物、バナジウム、及び、樹脂からなる金属表面処理剤の開発もなされている（例えば、特許文献3参照）。しかし、このような金属表面処理剤は、バナジウムを含むため人体に対する有害性や廃液処理の問題等を生じる点で好ましくない。

【0007】

更に、自動車車体や部品等、鉄、亜鉛、アルミニウム等の種々の金属素材からなる物品に対して一回の処理ですべての金属の表面処理を行わなければならない場合もあり、このような場合であっても問題なく化成処理を施すことができる化成処理剤の開発が望まれている。

【0008】

【特許文献1】特開平10-204649号公報

出証特2003-3109352

【特許文献2】特開平7-310189号公報

【特許文献3】特開2002-60699号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、上記に鑑み、環境への負荷が少なく、かつ、鉄、亜鉛、アルミニウム等のすべての金属に対して良好な化成処理を行うことができる化成処理剤を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、並びに、密着性及び耐食性付与剤からなる化成処理剤であって、上記密着性及び耐食性付与剤は、亜鉛、マンガン、及び、コバルトイオンからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属イオン (A) 1~5000ppm (金属イオン濃度)、アルカリ土類金属イオン (B) 1~5000ppm (金属イオン濃度)、周期律表第三属金属イオン (C) 1~1000ppm (金属イオン濃度)、銅イオン (D) 0.5~100ppm (金属イオン濃度)、及び、ケイ素含有化合物 (E) 1~5000ppm (ケイ素成分として) からなる群より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする化成処理剤である。

【0011】

上記アルカリ土類金属イオン (B) は、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、及び、ストロンチウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、周期律表第三属金属イオン (C) は、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、及び、インジウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも一種であり、ケイ素含有化合物 (E) は、シリカ、水溶性ケイ酸塩化合物、ケイ酸エステル類、アルキルシリケート類及びシランカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0012】

本発明は、上記化成処理剤により形成された化成皮膜を表面に有することを特徴とする表面処理金属でもある。

上記化成皮膜は、皮膜量が化成処理剤に含まれる金属の合計量で0.1~500mg/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、並びに、フッ素を含有し、クロムやバナジウム等の有害な重金属イオンやリン酸イオンを実質的に含有しない化成処理剤である。

【0014】

従来知られているジルコニウム等からなる化成処理剤によって金属表面を処理した場合、金属の種類によっては良好な化成皮膜を形成させることができないことがあった。特に、鉄系の基材に対して上記化成処理剤による処理を行った場合には、化成皮膜上に塗装を施した場合の塗膜と金属表面との密着性が充分に得られないという問題があった。

【0015】

このような密着性が得られないという問題は、化成皮膜中にフッ素が存在することによって生じるものであると推測される。例えば、ジルコニウムによる金属表面処理においては、金属の溶解反応により化成処理剤中に溶出した金属イオンが $ZrF_6^{2-}$ のフッ素を引き抜くことにより、又、界面pHの上昇により、ジルコニウムの水酸化物又は酸化物が生成され、このジルコニウムの水酸化物又は酸化物が基材表面に析出しているとされている。この過程で、フッ素の置換が完全に行われるわけではないため、一定量のフッ素が化成皮膜中に含まれることになってしまう。このように、フッ素が化成皮膜中に残留することによって、塗膜形成後に腐食環境にさらされた場合、発生した水酸基と更にフッ素の置換が起こってフッ素イオンが発生することにより、塗膜と金属との結合を切断して十分な密

着性が得られなくなっていると考えられる。

【0016】

本発明は、上記問題を改善するために、特定の金属イオン及び／又はケイ素含有化合物を密着性及び耐食性付与剤として化成処理剤中に含有させることによって、塗膜と金属基材との密着性が著しく向上させるものである。

【0017】

上記化成処理剤に含まれるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種は、化成皮膜形成成分であり、基材にジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む化成皮膜が形成されることにより、基材の耐食性や耐磨耗性を向上させ、更に、次に形成される塗膜との密着性を高めることができる。

【0018】

上記ジルコニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、 $K_2ZrF_6$ 等のアルカリ金属フルオロジルコネート； $(NH_4)_2ZrF_6$ 等のフルオロジルコネート； $H_2ZrF_6$ 等のフルオロジルコネート酸等の可溶性フルオロジルコネート等；フッ化ジルコニウム；酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

【0019】

上記チタンの供給源としては特に限定されず、例えば、アルカリ金属フルオロチタネート、 $(NH_4)_2TiF_6$ 等のフルオロチタネート； $H_2TiF_6$ 等のフルオロチタネート酸等の可溶性フルオロチタネート等；フッ化チタン；酸化チタン等を挙げることができる。

【0020】

上記ハフニウムの供給源としては特に限定されず、例えば、 $H_2HfF_6$ 等のフルオロハフネート酸；フッ化ハフニウム等を挙げることができる。

上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の供給源としては、皮膜形成能が高いことから $ZrF_6^{2-}$ 、 $TiF_6^{2-}$ 、 $HfF_6^{2-}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種を有する化合物が好ましい。

【0021】

上記化成処理剤におけるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の含有量は、金属換算で下限20ppm、上限10000ppmの範囲であることが好ましい。上記下限未満であると得られる化成皮膜の性能が不十分であり、上記上限を超えると、それ以上の効果は望めず経済的に不利である。上記下限は50ppmがより好ましく、上記上限は2000ppmがより好ましい。

【0022】

上記化成処理剤に含まれるフッ素は、基材のエッチング剤としての役割を果たすものである。上記フッ素の供給源としては特に限定されず、例えば、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化ホウ素酸、フッ化水素アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素ナトリウム等のフッ化物を挙げることができる。また、錯フッ化物としては、例えば、ヘキサフルオロケイ酸塩が挙げられ、その具体例としてケイフッ化水素酸、ケイフッ化水素酸亜鉛、ケイフッ化水素酸マンガン、ケイフッ化水素酸マグネシウム、ケイフッ化水素酸ニッケル、ケイフッ化水素酸鉄、ケイフッ化水素酸カルシウム等を挙げることができる。

【0023】

本発明の化成処理剤は、上記ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、並びに、フッ素に加えて、更に密着性及び耐食性付与剤を含有するものである。上記密着性及び耐食性付与剤は、亜鉛イオン、マンガンイオン、及び、コバルトイオンからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属イオン(A)、アルカリ土類金属イオン(B)、周期律表第三属金属イオン(C)、銅イオン(D)、及び、ケイ素含有化合物(E)からなる群より選ばれる少なくとも一種である。これらの化合物を含有させることによって、塗膜の密着性及び塗装後の耐食性が著しく向上するものである。

【0024】

このような効果が得られるのは、上記密着性及び耐食性付与剤を配合することにより、化成皮膜中のフッ素濃度が低下するため、塗膜加熱硬化時にフッ素が発生することによって、塗膜や金属表面に悪影響を与えることがなくなるためであると推測される。又、これらの元素が皮膜中に混入することにより、皮膜の化学的安定性が増したり、皮膜のポロシティが減少して結果として塗装後の性能が向上すると推測される。

#### 【0025】

上記亜鉛イオン、マンガンイオン、及び、コバルトイオンからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属イオン(A)は、それぞれ2価又は3価の価数を有する金属イオンであり、より具体的には、 $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  及び  $Co^{3+}$  等からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属イオンである。上記イオンのなかでも、特に良好な密着性が得られる点から、亜鉛イオンが好ましい。上記金属イオン(A)の化成処理剤における含有量は、下限1ppm、上限5000ppmの範囲内である。1ppm未満であると、得られる化成皮膜の耐食性が低下して好ましくない。5000ppmを超えると、それ以上の効果の向上はみられず経済的に不利であり、塗装後密着性が低下するおそれがある。上記下限は、20ppmが好ましく、上記上限は、2000ppmが好ましい。

#### 【0026】

上記アルカリ土類金属イオン(B)としては特に限定されず、例えば、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、ストロンチウムイオン等を挙げることができるが、なかでも、マグネシウムイオンが好ましい。上記アルカリ土類金属イオンの含有量は、下限1ppm、上限5000ppmの範囲内である。1ppm未満であると、得られる化成皮膜の耐食性が低下して好ましくない。5000ppmを超えると、それ以上の効果の向上はみられず経済的に不利であり、塗装後密着性が低下するおそれがある。上記下限は、20ppmが好ましく、上記上限は、2000ppmが好ましい。

#### 【0027】

上記周期律表第三属金属イオン(C)としては、アルミニウムイオン、ガリウムイオン、インジウムイオンを挙げることができる。上記周期律表第三属金属イオンの含有量は、下限1ppm、上限5000ppmの範囲内である。1ppm未満であると、得られる化成皮膜の耐食性が低下して好ましくない。5000ppmを超えると、それ以上の効果の向上はみられず経済的に不利であり、塗装後密着性が低下する場合もある。上記下限は、5ppmが好ましく、上記上限は、2000ppmが好ましい。

#### 【0028】

上記銅イオン(D)の含有量は、下限0.5ppm、上記100ppmの範囲内である。0.5ppm未満であると、得られる化成皮膜の耐食性が低下して好ましくない。100ppmを超えると、亜鉛系基材及びアルミニウム系基材に対して負の作用をもたらすおそれがある。上記下限は、2ppmが好ましく、上記上限は、50ppmが好ましい。上記銅イオンは、金属表面に置換めつきすることにより鉄が腐食して形成される錆を安定性良好なものとすることによって、鉄の腐食を抑制するものと推測される。このために、他の金属イオン成分と比較して少量で高い効果を得ることができると推測される。

#### 【0029】

上記(A)、(B)、(C)及び(D)の各金属イオン成分の供給源としては特に限定されず、例えば、硝酸化物、硫酸化物、又は、フッ化物等として化成処理剤に配合することができる。なかでも、化成反応に悪影響を与えないため、硝酸化物が好ましい。

#### 【0030】

上記ケイ素含有化合物(E)としては特に限定されず、例えば、水分散性シリカ等のシリカ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム等の水溶性ケイ酸塩化合物、ケイ酸エステル類、ジエチルシリケート等のアルキルシリケート類、シランカップリング剤等を挙げることができる。なかでも、化成皮膜のバリアー性を高める効果があることからシリカが好ましく、化成処理剤中での分散性が高いことから水分散性シリカがより好ましい。上記水分散性シリカとしては特に限定されず、例えば、ナトリウム等の不純物が少ない、球状シリカ、鎖状シリカ、アルミ修飾シリカ等を挙げることができる。上記球状シリ

カとしては特に限定されず、例えば、「スノーテックスN」、「スノーテックスO」、「スノーテックスOXS」、「スノーテックスUP」、「スノーテックスXS」、「スノーテックスAK」、「スノーテックスOUP」、「スノーテックスC」、「スノーテックスOL」（いずれも日産化学工業株式会社製）等のコロイダルシリカや、「アエロジル」（日本アエロジル株式会社製）等のヒュームドシリカ等を挙げることができる。上記鎖状シリカとしては特に限定されず、例えば、「スノーテックスPS-M」、「スノーテックスPS-MO」、「スノーテックスPS-SO」（いずれも日産化学工業株式会社製）等のシリカゾル等を挙げることができる。上記アルミ修飾シリカとしては、「アデライトAT-20A」（旭電化工業株式会社製）等の市販のシリカゾル等を挙げることができる。上記ケイ素含有化合物は、単独で用いるものであってもよいが、上述した（A）～（D）の金属イオンと組み合わせて使用したときによりすぐれた効果を発揮する。

#### 【0031】

上記ケイ素含有化合物（E）の含有量は、ケイ素成分として、下限1ppm、上限5000ppmの範囲内である。1ppm未満であると、得られる化成皮膜の耐食性が低下して好ましくない。5000ppmを超えると、それ以上の効果の向上はみられず経済的に不利であり、塗装後密着性が低下するおそれがある。上記下限は、5ppmが好ましく、上記上限は、2000ppmが好ましい。

#### 【0032】

上記（A）～（E）の各成分は、単独で使用するものであってもよいが、必要に応じて2以上の成分を併用して使用するものであってもよい。2以上の成分を同時に使用する場合、各成分毎の含有量がそれぞれ上記範囲内にあることが必要であり、各成分の合計量は、特に限定されるものではない。

特に、上記ケイ素含有化合物（E）は、単独で使用することもできるが、（A）～（D）の金属イオンと組み合わせて使用したときに、密着性を向上させる効果がより効率的に発揮される。最も好ましい組み合わせとしては、亜鉛、マンガン、及び、コバルトイオンからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属イオン（A）とアルカリ土類金属イオン（B）との組み合わせを挙げることができる。

#### 【0033】

本発明の化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含有しないものであることが好ましい。実質的にリン酸イオンを含まないとは、リン酸イオンが化成処理剤中の成分として作用する程含まれていないことを意味する。本発明において使用する化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含まないことから、環境負荷の原因となるリンを実質的に使用することがなく、リン酸亜鉛処理剤を使用する場合に発生するリン酸鉄、リン酸亜鉛等のようなスラッジの発生を抑制することができる。

#### 【0034】

本発明の化成処理剤は、pHが下限1.5、上限6.5での範囲内であることが好ましい。1.5未満であると、エッチング過剰となり十分な皮膜形成ができなくなる。6.5を超えると、エッチングが不十分となり良好な皮膜が得られない。上記下限は、2.0がより好ましく、上記上限は、5.5がより好ましい。上記下限は、2.5が更に好ましく、上記上限は、5.0が更に好ましい。pHを調整するために、硝酸、硫酸等の酸性化合物、及び、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の塩基性化合物を使用することができる。

#### 【0035】

上記化成処理剤による金属の表面処理は、特に限定されるものではなく、通常の処理条件によって化成処理剤と金属表面とを接触させることによって行うことができる。上記化成処理における処理温度は、下限20℃、上限70℃の範囲内であることが好ましい。上記下限は30℃であることがより好ましく、上記上限は50℃であることがより好ましい。上記化成処理における化成時間は、下限5秒、上限1200秒の範囲内であることが好ましい。上記下限は30秒がより好ましく、上記上限は120秒がより好ましい。化成処理方法としては特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法、ロールコート法等を挙げる



ことができる。

#### 【0036】

本発明は、上記化成処理剤によって形成される化成皮膜を表面に有する表面処理金属でもある。上記表面処理金属の表面は、上記化成処理剤によって化成処理される前に脱脂処理、脱脂後水洗処理を行い、化成処理後に化成後水洗処理を行うことが好ましい。

上記脱脂処理は、基材表面に付着している油分や汚れを除去するために行われるものであり、無リン・無窒素脱脂洗浄液等の脱脂剤により、通常30～55℃において数分間程度の浸漬処理がなされる。所望により、脱脂処理の前に、予備脱脂処理を行うことも可能である。

#### 【0037】

上記脱脂後水洗処理は、脱脂処理後の脱脂剤を水洗するために、大量の水洗水によって1回又はそれ以上スプレー処理を行うことにより行われるものである。

#### 【0038】

上記化成後水洗処理は、その後の各種塗装後の密着性、耐食性等に悪影響を及ぼさないようにするために、1回又はそれ以上により行われるものである。この場合、最終の水洗は、純水で行われることが適当である。この化成後水洗処理においては、スプレー水洗又は浸漬水洗のどちらでもよく、これらの方法を組み合わせて水洗することもできる。

また、本発明の化成処理剤を使用する化成処理は、従来より実用化されているリン酸亜鉛系化成処理剤を用いて処理する方法において、必要となっている表面調整処理を行わなくてもよい、より少ない工程で金属の化成処理を行うことができるようになる。

#### 【0039】

本発明の化成処理剤を使用する化成処理においては、上記化成後水洗処理の後で乾燥工程は必ずしも必要ではない。乾燥工程を行わず化成皮膜がウェットな状態のまま、各種塗装を行っても得られる性能に影響は与えない。また、乾燥工程を行う場合は、冷風乾燥、熱風乾燥等を行うことが好ましい。熱風乾燥を行う場合、熱エネルギー節約の観点から30℃以下が好ましい。

#### 【0040】

本発明の化成処理剤により処理される金属基材は、鉄系基材、アルミニウム系基材、及び、亜鉛系基材等を挙げることができる。鉄、アルミニウム、及び、亜鉛系基材とは、基材が鉄及び／又はその合金からなる鉄系基材、基材がアルミニウム及び／又はその合金からなるアルミニウム基材、基材が亜鉛及び／又はその合金からなる亜鉛系基材を意味する。本発明の化成処理剤は、鉄系基材、アルミニウム系基材、及び、亜鉛系基材のうちの複数の金属基材からなる被塗物の化成処理に対しても使用することができる。

#### 【0041】

本発明の化成処理剤は、従来ジルコニウム等からなる化成処理剤での前処理が不適であった鉄系基材に対しても、十分な塗膜密着性を付与することができる点で好ましく、このため、特に少なくとも一部に鉄系基材を含む被処理物の処理にも使用することができる点で優れた性質を有するものである。

#### 【0042】

上記鉄系基材としては特に限定されず、例えば、冷延鋼板、熱延鋼板等を挙げることができる。上記アルミニウム系基材としては特に限定されず、例えば、5000番系アルミニウム合金、6000番系アルミニウム合金等を挙げることができる。上記亜鉛系基材としては特に限定されず、例えば、亜鉛めっき鋼板、亜鉛－ニッケルめっき鋼板、亜鉛－鉄めっき鋼板、亜鉛－クロムめっき鋼板、亜鉛－アルミニウムめっき鋼板、亜鉛－チタンめっき鋼板、亜鉛－マグネシウムめっき鋼板、亜鉛－マンガンめっき鋼板等の亜鉛系の電気めっき、溶融めっき、蒸着めっき鋼板等の亜鉛又は亜鉛系合金めっき鋼板等を挙げることができる。上記化成処理剤を用いて、鉄、アルミニウム及び亜鉛系基材を同時に化成処理することが可能である。

#### 【0043】

本発明の化成処理剤により得られる化成皮膜は、皮膜量が化成処理剤に含まれる金属の合

計量で下限  $0.1 \text{ mg/m}^2$ 、上限  $500 \text{ mg/m}^2$  の範囲内であることが好ましい。 $0.1 \text{ mg/m}^2$  未満であると、均一な化成皮膜が得られず好ましくない。 $500 \text{ mg/m}^2$  を超えると、経済的に不利である。上記下限は、 $5 \text{ mg/m}^2$  がより好ましく、上記上限は、 $200 \text{ mg/m}^2$  がより好ましい。

#### 【0044】

本発明の化成処理剤により形成された化成皮膜を有する金属基材に対して行うことができる塗装としては特に限定されず、カチオン電着塗装、粉体塗装等を挙げることができる。なかでも、鉄、亜鉛、アルミニウム等の全ての金属に対して良好な処置を施すことができることから、少なくとも一部が鉄系基材からなる被処理物のカチオン電着塗装の前処理として好適に使用することができる。上記カチオン電着塗装としては特に限定されず、アミノ化エポキシ樹脂、アミノ化アクリル樹脂、スルホニウム化エポキシ樹脂等からなる従来公知のカチオン電着塗料を塗布することができる。

#### 【0045】

本発明の化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種及びフッ素からなる化成処理剤であり、得られる化成皮膜の安定性を改善することで、従来ジルコニウム等からなる化成処理剤での前処理が不適であった鉄系基材に対しても塗膜密着性に優れた化成皮膜を形成することができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0046】

本発明の化成処理剤は、リン酸イオンを含まないため、環境に対する負荷が少なく、スラッジも発生しない。又、本発明の化成処理剤を使用する化成処理は、表面調整工程を必要としないため、より少ない工程で金属基材の化成処理を行うことができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0047】

以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0048】

実施例 1～19、比較例 5～11

市販の冷間圧延鋼板（SPCC-SD、日本テストパネル社製、 $70 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ ）、亜鉛めっき鋼板（GA鋼板、日本テストパネル社製、 $70 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ ）、5000系アルミニウム（日本テストパネル社製、 $70 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ ）又は6000系アルミニウム（日本テストパネル社製、 $70 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ ）を基材として、下記の条件で塗装前処理を施した。

#### （1）塗装前処理

脱脂処理：2質量%「サーフクリーナーEC92」（日本ペイント社製脱脂剤）で $40^\circ\text{C}$ 、2分間浸漬処理した。

脱脂後水洗処理：水道水で30秒間スプレー処理した。

化成処理：皮膜形成成分としてジルコンフッ化水素酸及びチタンフッ化水素酸、各金属の硝酸塩、ケイ素含有化合物として市販のシリカである $\text{SiO}_2$ （W）（日産化学工業社製）、 $\text{SiO}_2$ （D）（日本アエロジル工業社製）及びジエチルシリケートを用いて表1及び2に示す組成を有する化成処理剤を調製した。pHは、硝酸又は水酸化ナトリウムを用いて2.5～5.5に調整した。調整した化成処理剤の温度を $25 \sim 75^\circ\text{C}$ に調整し、各基材を10～1500秒間浸漬処理した。各金属成分及びケイ素含有化合物の濃度は、金属イオンとして、及び、ケイ素成分としての濃度を示している。

#### 【0049】

化成後水洗処理：水道水で30秒間スプレー処理した。更にイオン交換水で30秒間スプレー処理した。

乾燥処理：水洗処理後の基材を乾燥せずにウェットなまま塗装を行ったもの、冷風乾燥させたもの、熱風乾燥炉を用いて $80^\circ\text{C}$ で5分間乾燥させたものを作製した。なお、皮膜量は、「XRF1700」（島津製作所社製蛍光X線分析装置）を用いて、化成処理剤に含

まれる金属の合計量として分析した。

【0 0 5 0】

(2) 塗装

化成処理剤 1 L 当たり  $1 \text{ m}^2$  の冷間圧延鋼板を処理した後に、「パワーニクス 1 1 0」(日本ペイント社製カチオン電着塗料)を用いて乾燥膜厚  $20 \mu\text{m}$  になるように電着塗装し、水洗後、 $170^\circ\text{C}$  で 20 分間加熱して焼き付け、試験板を作成した。

【0 0 5 1】

評価試験

〈スラッジ観察〉

化成処理剤 1 L 当たり  $1 \text{ m}^2$  の冷間圧延鋼板を処理した後、化成処理剤中の濁りを目視観察した。

○：濁りなし

×：濁りあり

【0 0 5 2】

〈二次密着性試験 (S D T) 〉

得られた試験板に、素地まで達する縦平行カットを 2 本入れた後、5 % N a C l 水溶液中において  $50^\circ\text{C}$  で 480 時間浸漬した。その後、カット部をテープ剥離し、塗料の剥離を観察した。

◎：剥離なし

○：若干剥離

×：剥離幅 3 mm 以上

評価結果は、表 3 に示す。

【0 0 5 3】

比較例 1 ~ 4

脱脂後水洗処理の後に、サーフファイン 5 N - 8 M (日本ペイント社製)を用いて室温で 30 秒間表面調整を行い、サーフダイン S D - 6 3 5 0 (日本ペイント社製リン酸亜鉛系化成処理剤)を用いて  $35^\circ\text{C}$  で 2 分間浸漬処理を行うことで化成処理を施したこと以外は実施例と同様にして試験板を得た。

【0 0 5 4】

【表 1】

	基材	処理剤組成(ppm)											処理条件								
		Zr	Ti	Zn	Mn	Co	Mg	Ca	Ba	SiO <sub>2</sub> (D)	SiO <sub>2</sub> (W)	ケイ酸ナトリウム	Al	In	ジエチルシリケート	Cu	pH	時間 (秒)	温度 (°C)	乾燥	
実施例	1	SPC鋼板	250	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	60	40	風乾
	2	SPC鋼板	250	-	500	-	-	-	-	-	200	-	-	-	-	-	-	4	60	40	なし
	3	SPC鋼板	200	-	-	-	-	500	-	-	200	-	-	-	-	-	-	4	60	40	80℃
	4	SPC鋼板	250	-	-	-	-	-	100	-	-	100	-	-	-	-	-	4	60	40	風乾
	5	SPC鋼板	250	-	1000	-	-	500	-	-	300	-	-	5	-	-	1	4	60	40	風乾
	6	SPC鋼板	250	-	500	-	-	-	-	-	200	-	-	-	-	-	5	4	60	40	なし
	7	6000系アルミニウム	500	-	-	-	-	500	-	-	-	200	-	-	-	-	45	4	10	25	なし
	8	5000系アルミニウム	4000	-	-	30	-	-	-	100	-	-	30	-	-	-	-	4	20	40	風乾
	9	5000系アルミニウム	30	-	100	-	-	100	-	-	200	-	-	-	-	-	-	5.5	10	40	風乾
	10	SPC鋼板	500	-	-	-	-	1000	500	-	-	-	-	-	-	-	-	4	60	40	風乾
	11	SPC鋼板	500	-	1000	-	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	60	40	風乾
	12	GA鋼板	500	-	1000	-	-	500	-	-	-	-	-	100	-	-	-	3.5	90	40	なし
	13	GA鋼板	1000	-	1000	-	-	500	-	-	-	-	-	900	-	-	-	3	90	35	80℃
	14	SPC鋼板	1000	100	1000	-	-	500	-	-	-	-	-	-	3	-	-	4.5	60	40	風乾
	15	SPC鋼板	-	100	100	-	-	100	-	-	-	30	-	-	-	-	-	4	60	40	風乾
	16	GA鋼板	-	500	-	-	100	-	100	-	300	-	-	-	-	-	-	4	60	40	風乾
	17	GA鋼板	-	1000	4000	-	-	30	-	-	4000	-	-	30	-	-	-	2.5	30	40	風乾
	18	SPC鋼板	500	-	500	-	-	-	-	-	1000	-	-	-	-	-	-	4	60	40	風乾
	19	SPC鋼板	500	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	4	60	40	80℃

実施例

【0055】

【表 2】

	基材	処理剤組成(ppm)						pH	処理条件			
		Zr	Ti	Mn	Co	Ca	SiO <sup>2</sup> (W)		Al	Cu	時間 (秒)	温度 (°C)
比較例	1	SPC鋼板	リン酸亜鉛処理						-	120	35	風乾
	2	GA鋼板	リン酸亜鉛処理						-	120	35	風乾
	3	5000系アルミニウム	リン酸亜鉛処理						-	120	35	風乾
	4	6000系アルミニウム	リン酸亜鉛処理						-	120	35	風乾
	5	SPC鋼板	250	-	-	-	-	-	-	60	40	なし
	6	SPC鋼板	20000	-	-	10000	-	-	-	1500	75	なし
	7	SPC鋼板	-	10	0.5	-	-	0.5	1	60	40	なし
	8	SPC鋼板	-	10	0.5	-	-	0.5	1	60	40	80℃
	9	5000系アルミニウム	500	-	-	20000	10000	-	10000	300	40	80℃
	10	6000系アルミニウム	500	-	-	20000	10000	-	10000	300	40	風乾
	11	GA鋼板	500	-	-	20000	10000	-	10000	300	40	80℃

比較例

【0056】

【表 3】

		スラッジ	SDT	皮膜量 (mg/m <sup>2</sup> )			スラッジ	SDT	皮膜量 (mg/m <sup>2</sup> )
実施例	1	○	◎	45	比較例	1	×	◎	2200
	2	○	◎	60		2	×	◎	3100
	3	○	◎	55		3	×	◎	1600
	4	○	◎	37		4	×	◎	1800
	5	○	◎	45		5	○	×	25
	6	○	◎	42		6	×	×	550
	7	○	◎	13		7	○	×	1.5
	8	○	◎	88		8	○	×	1.5
	9	○	◎	8.5		9	×	×	44
	10	○	◎	48		10	×	×	56
	11	○	◎	59		11	×	×	68
	12	○	◎	63					
	13	○	◎	69					
	14	○	◎	56					
	15	○	○	29					
	16	○	◎	47					
	17	○	◎	16					
	18	○	◎	53					
	19	○	○	49					

## 【0057】

表3より本発明の化成処理剤中にスラッジは発生しないことが示された。更に、本発明の化成処理剤により得られた化成皮膜は、良好な塗膜密着性を有することが示された。一方、比較例においては、スラッジの発生を抑え、かつ、カチオン電着塗膜との密着性にも優れる化成皮膜を得ることはできなかった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0058】

本発明により、環境に対する負荷が少なく、スラッジの発生も見られない化成処理剤を得ることができた。本発明の化成処理剤により、鉄系基材に対しても皮膜としての安定性及び塗膜密着性に優れる化成皮膜を形成することができる。また、本発明の化成処理剤を用いる化成処理においては、表面調整を行わなくても良好な化成皮膜が形成されるため、作業性及びコストの面でも優れている。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 環境への負荷が少なく、かつ、鉄、亜鉛、アルミニウム等のすべての金属に対して良好な化成処理を行うことができる化成処理剤を提供する。

【解決手段】 ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種、フッ素、並びに、密着性及び耐食性付与剤からなる化成処理剤であって、上記密着性及び耐食性付与剤は、亜鉛、マンガン、及び、コバルトイオンからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属イオン (A) 1～5000 ppm (金属イオン濃度)、アルカリ土類金属イオン (B) 1～5000 ppm (金属イオン濃度)、周期律表第三属金属イオン (C) 1～1000 ppm (金属イオン濃度)、銅イオン (D) 0.5～100 ppm (金属イオン濃度)、及び、ケイ素含有化合物 (E) 1～5000 ppm (ケイ素成分として) からなる群より選ばれる少なくとも一種である化成処理剤。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 0 3 6 9 1
受付番号	5 0 3 0 1 9 8 9 0 1 2
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0 0 9 3
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 12 月 2 日



特願 2 0 0 3 - 4 0 3 6 9 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 0 0 5 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号

氏 名

日本ペイント株式会社